

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-250567
(P2001-250567A)

(43) 公開日 平成13年9月14日 (2001.9.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P 4 J 0 0 5
C 0 8 G 65/02		C 0 8 G 65/02	4 J 0 3 1
	81/00	81/00	5 H 0 2 6
H 0 1 M 8/10		H 0 1 M 8/10	

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-61768(P2000-61768)

(22) 出願日 平成12年3月7日 (2000.3.7)

(31) 優先権主張番号 特願平11-370689

(32) 優先日 平成11年12月27日 (1999.12.27)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 寺原 淳

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72) 発明者 岩崎 克彦

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子電解質およびその製造方法

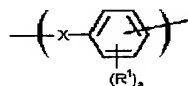
(57) 【要約】

【課題】耐水性に優れ、耐熱性が高く、安価な燃料電池のプロトン伝導膜に適した新規な高分子電解質とその製造方法を提供する。

【解決手段】(1) スルホン酸基が導入されたブロックおよびスルホン酸基が実質的に導入されていないブロックをそれぞれ一つ以上有し、かつ全てのブロックのうち少なくとも一つのブロックがその主鎖に芳香環を有するブロックであるブロック共重合体を含む高分子電解質。

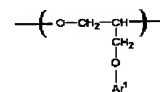
(2) 下記一般式〔1〕、〔2〕、または〔3〕で表わされる繰り返し単位を有するブロックの前駆体と、一般式〔4〕で表される繰り返し単位を有するブロックの前駆体とを反応させてブロック共重合体を製造し、その後該共重合体をスルホン化する工程を含む(1)の高分子電解質の製造方法。

【化1】



〔1〕

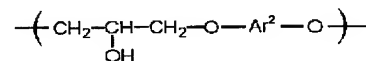
【化2】



〔2〕

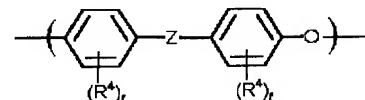
(式〔2〕中、Ar¹は下記構造から選ばれる基を表わす。)

【化3】



〔3〕

【化4】



〔4〕

(3) 上記(1)の高分子電解質を使用してなる燃料電池。

(2)

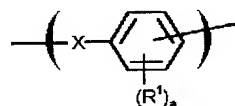
【特許請求の範囲】

【請求項1】スルホン酸基が導入されたブロックおよびスルホン酸基が実質的に導入されていないブロックをそれぞれ一つ以上有し、かつ全てのブロックのうち少なくとも一つのブロックがその主鎖に芳香環を有するブロックであるブロック共重合体を含むことを特徴とする高分子電解質。

【請求項2】スルホン酸基が導入されたブロックが、芳香環にスルホン酸基が直接結合した構造を有することを特徴とする請求項1記載の高分子電解質。

【請求項3】スルホン酸基が導入されたブロックが、一般式[1]で表される繰り返し単位を有するブロックにスルホン酸基が導入されたブロックであることを特徴とする請求項1または2記載の高分子電解質。

【化1】



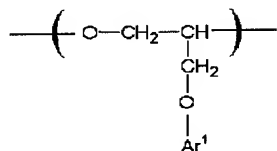
[1]

(式[1]中、Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、または直接結合を表し、 R^1 は、炭素数1から6のアルキル基、炭素数1から6のアルコキシ基、またはフェニル基を表わし、 a は0~3の整数である。 R^1 が複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。)

【請求項4】一般式[1]においてXが $-O-$ であることを特徴とする請求項3記載の高分子電解質。

【請求項5】スルホン酸基が導入されたブロックが、一般式[2]で表される繰り返し単位を有するブロックにスルホン酸基が導入されたブロックであることを特徴とする請求項1または2記載の高分子電解質。

【化2】



(上記式中、 R^3 は、炭素数1から6のアルキル基、炭素数1から6のアルコキシ基、またはフェニル基を表わし、 d は0~3の整数であり、 e は0~2の整数である。 R^3 が複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。 Y は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、炭素数1~20のアルキレン基、炭素数1~10のハロゲン化アルキレン基、または炭素数1~20のアルキレンジオキシ基を表わす。 Z が複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。)

【請求項8】スルホン酸基が実質的に導入されていないブロックが、一般式[4]で表わされる繰り返し単位を

2

[2]

(式[2]中、 Ar^1 は下記構造から選ばれる基を表わす。)

【化3】

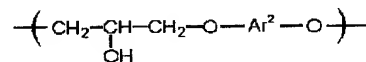


(上記式中、 R^2 は、炭素数1から6のアルキル基、炭素数1から6のアルコキシ基、フェニル基、またはフェノキシ基を表わし、 b は0~4の整数であり、 c は0~6の整数であり。 R^2 が複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい)

【請求項6】スルホン酸基が導入されたブロックが、エポキシ樹脂からなるブロックにスルホン酸基が導入されたブロックであることを特徴とする請求項1または2記載の高分子電解質。

【請求項7】エポキシ樹脂からなるブロックが、一般式[3]で表される繰り返し単位を有するブロックにスルホン酸基が導入されたブロックであることを特徴とする請求項6記載の高分子電解質。

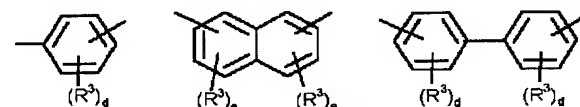
【化4】



[3]

(式[3]中、 Ar^2 は下記構造から選ばれる基を表わす。)

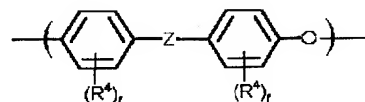
【化5】



【化6】

有する芳香族ポリエーテルであることを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載の高分子電解質。

【化7】



[4]

(式[4]中、 R^4 は、炭素数1から6のアルキル基を表わし、 f は0~4の整数である。 R^4 が複数ある場合はこれらは同一でも異なってもよい。 Z は $-CO-$ または $-SO_2-$ を表わす)

(3)

3

【請求項9】一般式〔4〕においてZが $-SO_2-$ であることを特徴とする請求項8記載の高分子電解質。

【請求項10】スルホン酸基が実質的に導入されていないブロックがブロック共重合体全体に対して60～95重量%であることを特徴とする請求項1～9記載の高分子電解質。

【請求項11】一般式〔1〕、〔2〕、または〔3〕で表わされる繰り返し単位を有するブロックの前駆体と、一般式〔4〕で表される繰り返し単位を有するブロックの前駆体とを反応させてブロック共重合体を製造し、その後該共重合体をスルホン化する工程を含むことを特徴とする請求項1～10記載の高分子電解質の製造方法。

【請求項12】ブロック共重合体を濃度が90%以上の硫酸によりスルホン化する工程を含むことを特徴とする請求項11記載の高分子電解質の製造方法。

【請求項13】請求項1～10のいずれかに記載の高分子電解質を使用してなることを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子電解質、なかでも燃料電池用として好適に用いられる高分子電解質およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】固体高分子型燃料電池に用いられるプロトン伝導性の高分子電解質として、ナフィオン（デュポン社の登録商標）をはじめとするパーフルオロスルホン酸系の材料が、燃料電池としての特性に優れることから従来主に使用されてきている。しかしながらこの材料は非常に高価であるために、今後燃料電池を用いた発電システムを広範に普及する際には大きな問題になると考えられている。こうした状況において、パーフルオロスルホン酸系の材料に替わり得る安価な高分子電解質の開発が近年活発化してきている。なかでも耐熱性に優れフィルム強度の高い芳香族ポリエーテルにスルホン酸基を導入した材料が有望視されており、例えば、特表平11-502249号公報にはスルホン化ポリエーテルケトン系の、特開平10-45913号公報および特開平10-21943号公報にはスルホン化ポリエーテルスルホン系の高分子電解質が記載されている。

【0003】これらの材料系では一般に、導入されるスルホン酸基の量が多いほどプロトン伝導度が高くなるが、同時にポリマーの吸水率が高くなる傾向がある。そして、吸水性の高いポリマーから作成されたフィルムは、燃料電池に用いた場合、該電池使用中に生成する水によって大きな寸法変化を生じ強度が低下する。一方、特表平10-503788号公報にはスチレンー（エチレンーブチレン）ースチレントリブロック共重合体にスルホン酸基を導入した高分子電解質が記載されている。このブロック共重合体は主鎖が柔軟なために耐熱性が低いことが懸念される。

4

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐水性に優れ、耐熱性が高く、安価な燃料電池のプロトン伝導膜に適した新規な高分子電解質とその製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するべく鋭意研究を行った結果、特定のブロックの組み合わせを有するブロック共重合体を含む高分子電解質が燃料電池用のプロトン伝導膜として優れた特性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、（1）スルホン酸基が導入されたブロックおよびスルホン酸基が実質的に導入されていないブロックをそれぞれ一つ以上有し、かつ全てのブロックのうち少なくとも一つのブロックがその主鎖に芳香環を有するブロックであるブロック共重合体を含む高分子電解質に係るものである。また本発明は、（2）後記一般式

〔1〕、〔2〕、または〔3〕で表わされる繰り返し単位を有するブロックの前駆体と、一般式〔4〕で表される繰り返し単位を有するブロックの前駆体とを反応させてブロック共重合体を製造し、その後該共重合体をスルホン化する工程を含む（1）の高分子電解質の製造方法に係るものである。さらに本発明は、（3）上記（1）の高分子電解質を使用してなる燃料電池に係るものである。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の高分子電解質は、スルホン酸基が導入されたブロックおよびスルホン酸基が実質的に導入されていないブロックをそれぞれ一つ以上有し、かつ全てのブロックのうち少なくとも一つのブロックがその主鎖に芳香環を有するブロックであるブロック共重合体を含むことを特徴とする。

【0007】本発明においてブロックとは1種の繰り返し単位が2個以上連結した高分子のことをいう。また、ブロック共重合体とは2個以上のブロックが直接結合あるいは連結基を介して結合した高分子、すなわち2種類以上の繰り返し単位からなる複数のブロックを含む高分子のことをいう。

【0008】また、本発明においてスルホン酸基が導入されたブロックとは、ブロックを構成する繰り返し単位のいずれかの部分に、該繰り返し単位1個あたり平均0.5個以上のスルホン酸基（ $-SO_3H$ で表わされる基）が結合しているブロックのことをいう。スルホン酸基の、ブロックを構成する繰り返し単位への結合形態には特に制限はないが、芳香環にスルホン酸基が直接結合した構造を有するものが、合成が比較的容易であり好ましい。

【0009】一方、本発明においてスルホン酸基が実質的に導入されていないブロックとは、ブロックを構成す

50

(4)

5

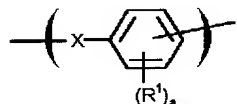
る繰り返し単位1個あたりのスルホン酸基導用量が平均0.1個以下であるブロックのことをいう。

【0010】また、本発明において、その主鎖に芳香環を有するブロックは、上記スルホン酸基が導入されたブロックであっても、スルホン酸基が実質的に導入されていないブロックであってもよく、またこれらの複数であってもよい。

【0011】本発明において、スルホン酸基が導入されたブロックとしては、例えば、ポリスチレン、ポリ(α-メチルスチレン)、ポリ(アリルフェニルエーテル)、ポリ(フェニルグリシジルエーテル)、ポリ(フェニレンエーテル)、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリ(フェニルメチルシロキサン)、ポリ(ジフェニルシロキサン)、ポリ(フェニルメチルフォスファゼン)、ポリ(ジフェニルフォスファゼン)、またはエポキシ樹脂等からなるブロックにスルホン酸基が導入されたブロックが挙げられる。中でも好ましくは、一般式[1]で表される繰り返し単位を有するブロック、一般式[2]で表される繰り返し単位を有するブロック、またはエポキシ樹脂からなるブロックにスルホン酸基が導入されたブロックが用いられる。

【0012】

【化8】



[1]

(式[1]中、Xは、-O-、-S-、-NH-、または直接結合を表し、R¹は、炭素数1から6のアルキル基、炭素数1から6のアルコキシ基、またはフェニル基を表わし、aは0~3の整数である。R¹が複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。)

【0013】一般式[1]で表される繰り返し単位を有するブロックとしては、ポリ(フェニレン)、ポリ(アニリン)、ポリ(フェニレンエーテル)、ポリ(フェニレンスルフィド)、などが挙げられる。

【0014】中でも、一般式[1]においてXが-O-で表されるポリ(フェニレンエーテル)が好ましく、具体的には、ポリ(1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジフェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-1,3-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジメチル-1,3-フェニレンエーテル)、ポリ(2-フェニル-1,3-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジフェニル-1,3-フェニレンエーテル)等が挙げられ、これらのなかで、ポリ(1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-フェニル

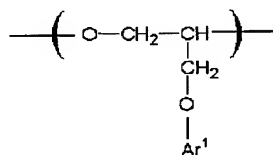
6

-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジフェニル-1,4-フェニレンエーテル)がより好ましく、ポリ(2-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)がさらに好ましい。

【0015】一般式[1]で表される繰り返し単位を有するブロックの前駆体は、公知の方法により製造することができる。例えば、ポリ(フェニレンエーテル)の場合、フェノールを触媒存在下で酸化する酸化重合法や、ハロゲン化フェノールを触媒とアルカリ存在下に縮合する(ウルマン反応と呼ばれる)方法により製造できる。ここで、ブロックの前駆体とは、共重合反応によりブロックとなる、反応部位をもつ単独高分子のことをいう(以下同じ)。

【0016】

【化9】



[2]

(式[2]中、Ar¹は下記構造から選ばれる基を表わす。)

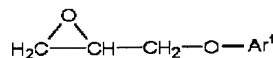
【化10】



(上記式中、R²は、炭素数1から6のアルキル基、炭素数1から6のアルコキシ基、フェニル基、またはフェノキシ基を表わし、bは0~4の整数であり、cは0~6の整数であり。R²が複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい)

【0017】一般式[2]で表される繰り返し単位を有するブロックの前駆体は、例えば、下記式

【化11】



で表される芳香環を有するグリシジルエーテルを開環重合して得られる。

【0018】具体的には、フェニルグリシジルエーテル、o-トルイルグリシジルエーテル、m-トルイルグリシジルエーテル、p-トルイルグリシジルエーテル、2,3-ジメチルフェニルグリシジルエーテル、2,4-ジメチルフェニルグリシジルエーテル、2,5-ジメチルフェニルグリシジルエーテル、2,3,4-トリメチルフェニルグリシジルエーテル、2,4,6-トリメチルフェニルグリシジルエーテル、2,4,5,6-テトラメチルフェニルグリシジルエーテル、2-エチルフェニルグリシジルエーテル、4-エチルフェニルグリシジルエ

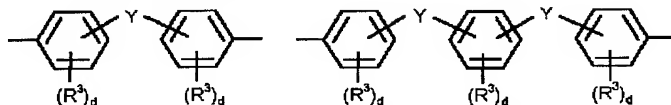
(5)

7

ーテル、2-プロピルフェニルグリシジルエーテル、4-n-プロピルフェニルグリシジルエーテル、4-プロピルフェニルグリシジルエーテル、2-ブチルフェニルグリシジルエーテル、4-ブチルフェニルグリシジルエーテル、4-i-プロピルフェニルグリシジルエーテル、2-ピフェニルグリシジルエーテル、4-ピフェニルグリシジルエーテル、1-ナフチルグリシジルエーテル、2-ナフチルグリシジルエーテル、などが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、複数のグリシジルエーテルを用いて共重合体としてもよい。

【0019】また、必要に応じて上記の芳香環を有するグリシジルエーテルと芳香環を含まないエポキシ化合物とを共重合してなるブロックの前駆体を用いることも可能である。芳香環を含まないエポキシ化合物として例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-エポキシブタン、シクロヘキサンエポキシド、エピフロロヒドリン、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン、トリフルオロプロピレンオキシド、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテルなどが挙げられる。かかる共重合体をブロックの成分として用いる場合、エポキシ成分の比率が高い場合には全体の耐熱性が低下するため、芳香環を有するグリシジルエーテル成分は60重量%以上であることが好ましく、80重量%以上であることがより好ましい。

【0020】芳香環を有するグリシジルエーテルあるい*



(上記式中、R³は、炭素数1から6のアルキル基、炭素数1から6のアルコキシ基、またはフェニル基を表わし、dは0~3の整数であり、eは0~2の整数である。R³が複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。Yは、-O-、-S-、炭素数1~20のアルキレン基、炭素数1~10のハロゲン化アルキレン基、または炭素数1~20のアルキレンジオキシ基を表わす。Zが複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。)

【0022】一般式〔3〕で表わされる繰返し単位を有するエポキシ樹脂は、一般に公知のエポキシ樹脂の合成方法により合成することができる。これには例えば、HO-Ar-OHで表わされるジオール化合物をアルカリ存在下にエピクロロヒドリンと反応させる方法や、ジオール化合物とジグリシジルエーテル化合物を反応させる方法が挙げられる。

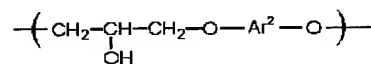
【0023】HO-Ar-OHで表わされるジオール化合物として、具体的には、ハイドロキノ、レゾルシノール、カテコール、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2,

8

*はこれと芳香環を含まないエポキシ化合物の開環重合に関しては、数多くの方法が知られており、それら公知の重合方法をいずれも用いることができる。一般式〔2〕で表される繰返し単位の数は、好ましくは2個~200個であり、より好ましくは5個~50個である。

【0021】エポキシ樹脂からなるブロックとは、分子内に1または2個以上のエポキシ基をもつ樹脂(エポキシ樹脂)を前駆体とするブロックのことをいう。ただし、エポキシ樹脂を前駆体とするものでなくとも、結果としてその形態になっているブロックを含む。エポキシ樹脂からなるブロックのなかで、主鎖に芳香環を有するエポキシ樹脂からなるブロックがより好ましく、下記一般式〔3〕で表わされる繰返し単位を有するブロックであることがさらに好ましい。

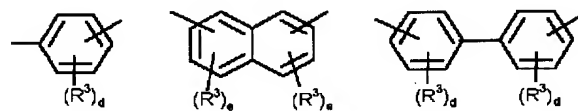
【化12】



〔3〕

ここで式〔3〕中、Arは下記構造から選ばれる基を表わす。

【化13】



【化14】

7-ジヒドロキシナフタレン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、α, α'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(2-ヒドロキシフェニル)スルフィド、1, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 2-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)エタン、1, 2-ビス(3-ヒドロキシフェノキシ)エタン、1, 2-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)プロパ

(6)

9

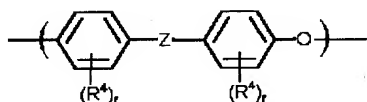
ン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)プロパン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)ブタン、1, 6-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)ヘキサン、ジエチレングリコールビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル等が挙げられる。

【0024】一般式〔3〕で表わされる繰り返し単位を有するエポキシ樹脂からなるブロックを構成する繰り返し単位数は、好ましくは2個～200個であり、より好ましくは4個～50個である。

【0025】スルホン酸基が実質的に導入されていないブロックとしては、一般式〔4〕で表わされる繰り返し単位を有する芳香族ポリエーテルからなるブロックであることが耐熱性が高いので好ましい。

【0026】

〔化15〕



〔4〕

一般式〔4〕において、 R^4 は、炭素数1から6のアルキル基を表わし、 f は0～4の整数である。 R^4 が複数ある場合はこれらは同一でも異なってもよい。 Z は $-CO-$ または $-SO_2-$ を表わす。具体的には、ポリエーテルケトンからなるブロック、ポリエーテルスルホンからなるブロック等が挙げられる。

【0027】中でも、一般式〔4〕において Z が $-SO_2-$ であるポリエーテルスルホンが、溶媒に対する溶解性が高くより好ましい。一般式〔4〕で示されるブロックの前駆体の一例である、ポリエーテルスルホンは、例えば、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンとを重縮合して合成することができる。ポリエーテルスルホンからなるブロックの前駆体の重量平均分子量は2000～500000が好ましく、より好ましくは2000～100000のものが用いられる。分子量が2000より小さいと共重合体のフィルム強度や耐熱性が低下する場合があります、分子量が50000より大きいと溶解性が低下する場合があります。

【0028】次に、本発明の高分子電解質の製造方法について説明する。2種以上のブロックの前駆体を化学結合させてブロック共重合体を製造する方法には特に制限はなく、それぞれのブロックの組合せに応じた適切な公知の方法を用いることができる。

【0029】例えば、一般式〔1〕で示されるブロックの前駆体の一例であるポリ(フェニレンエーテル)と、一般式〔4〕で示されるブロックの前駆体の一例であるポリエーテルスルホンとを結合させる場合、末端に水酸基が残存したポリ(フェニレンエーテル)と末端にハロゲンが残存したポリエーテルスルホンとをアルカリ存在下に縮合する方法が挙げられる。また、末端に水酸基が

10

残存したポリ(フェニレンエーテル)と末端に水酸基が残存したポリエーテルスルホンとを結合させる場合は、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノンまたは4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン等のジハロゲン化合物を連結剤として用い、同様の縮合反応で結合させることもできる。

【0030】一方、一般式〔2〕で示されるブロックの前駆体の一例であるポリ(フェニルグリシジルエーテル)と、一般式〔4〕で示されるブロックの前駆体の一例であるポリエーテルスルホンとを結合させる場合、末端に水酸基を有するポリエーテルスルホンの末端水酸基をアルカリ金属フェノレートに変換し、これを重合開始点として芳香環を含むグリシジルエーテルの開環重合を行い、引き続いてスルホン化を行うことにより合成することができる。

【0031】また、エピクロロヒドリン等のブロック化反応に使用できるハロゲンを含むグリシジルエーテルをフェニルグリシジルエーテルと共重合したブロックの前駆体をまず合成し、これと末端に水酸基が残存したポリエーテルスルホンとをアルカリ存在下に縮合する方法等が例示される。

【0032】さらに、一般式〔3〕で示されるブロックの前駆体の一例であるエポキシ樹脂と、一般式〔4〕で示されるブロックの前駆体の一例であるポリエーテルスルホンとを結合させる場合、エポキシ樹脂の末端に残存するグリシジル基をポリエーテルスルホンの末端に残存する水酸基に開環付加させて結合させる方法が挙げられる。

【0033】ブロックの前駆体の一つとしてポリエーテルスルホンを用いる場合、ブロック共重合反応は、溶媒を用いない熔融状態でも行うことは可能であるが、適当な溶媒中で行うことが好ましい。溶媒としては、芳香族炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、スルホン系溶媒、スルホキシド系溶媒などを用いることが出来るが、溶解性が高いことからアミド系溶媒が好ましい。ここで、アミド系溶媒としては、 N 、 N -ジメチルホルムアミド、 N 、 N -ジメチルアセトアミド、 N -メチルピロリドン等が挙げられる。ブロック共重合反応の反応温度は20℃～250℃が好ましく、より好ましくは50℃～200℃である。

【0034】本発明に用いるブロック共重合体においてスルホン酸基が実質的に導入されていないブロックがブロック共重合体全体に対して60～95重量%であることが好ましく、70～90重量%であることがさらに好ましい。スルホン酸基が実質的に導入されていないブロックが95重量%より多い場合は、スルホン酸基導入後のブロック共重合体中のスルホン酸当量が少ないために十分な高分子電解質としての性能が得られない場合があり、また、60重量%より少ない場合はスルホン酸基導入後のブロック共重合体の耐水性が低下する場合はあ

(7)

11

る。

【0035】本発明に用いるブロック共重合体においては、特定のブロックにスルホン酸基を導入する方法は特に限定されないが、(a) スルホン酸基があらかじめ導入されたブロックの前駆体とスルホン酸基が実質的に導入されていないブロックの前駆体とを共重合させる方法、(b) スルホン酸基が導入されるブロックとスルホン酸基が実質的に導入されていないブロックからなる共重合体を製造し、該共重合体の、スルホン酸基が導入されるブロックにスルホン酸を選択的に導入する方法等があげられる。スルホン酸基が導入されたブロックの前駆体は、該スルホン酸基が共重合反応を阻害する場合があるので、上記(b)の方法が好ましい。上記(a)の方法において、スルホン酸基が導入されたブロックの前駆体は、例えば、ブロックの前駆体をスルホン化することにより製造できる。スルホン化剤としては、濃度が90%以上の硫酸、発煙硫酸、クロロスルホン酸、 SO_3 などの公知のスルホン化剤を用いることができる。

【0036】上記(b)の方法で、共重合体にスルホン酸基を選択的に導入する方法としては、(c) スルホン酸基が導入されるブロックに存在し、スルホン酸基が実質的に導入されていないブロックには存在しない官能基を利用することができる。また他の方法としては、

(d) スルホン酸基が導入されるブロックと、スルホン酸基が実質的に導入されていないブロックとのスルホン化反応に対する反応性の相違を利用することが考えられる。

【0037】上記(d)の方法の例として、本発明

(2)の、一般式[1]、[2]、または[3]で表わされる繰り返し単位を有するブロックの前駆体と、一般式[4]で表される繰り返し単位を有するブロックの前駆体とを反応させてブロック共重合体を製造し、その後該共重合体をスルホン化する工程を含む高分子電解質の製造方法が挙げられる。例えば、硫酸をスルホン化剤とする芳香環のスルホン化反応においては、一般式[4]で表わされる繰り返し単位を有するブロックの芳香環は、一般式[1]、[2]または[3]で表わされる繰り返し単位を有するブロックの芳香環と比較して反応性が低いことが知られている。従って、一般式[4]で表わされる繰り返し単位を有するブロックの前駆体と、一般式[1]、[2]、または[3]で表わされる繰り返し単位を有するブロックの前駆体とを反応させて得られるブロック共重合体を適当な条件下で硫酸でスルホン化することにより一般式[1]、[2]、または[3]で表わされる繰り返し単位を有するブロックに選択的にスルホン酸基が導入され、一般式[4]で示されるブロックには実質的にスルホン酸基が導入されていないブロック共重合体を製造することができる。

【0038】スルホン化(スルホン酸基を導入)する工程において、スルホン化剤としては、濃度が90%以上

12

の硫酸、発煙硫酸、クロロスルホン酸、または SO_3 などの公知のスルホン化剤を用いることができる。これらの中で、濃度が90%以上の硫酸が好ましく、濃度94~99重量%の硫酸がより好ましい。なお、ブロック共重合体のスルホン化反応が均一系にて進行するように、スルホン化反応に関与しない有機溶媒を硫酸とともに少量添加してもよい。これらの有機溶媒は上記に記した硫酸の重量%値には含めていない。

【0039】ブロック共重合体の硫酸への溶解とスルホン化は同時に進行し、室温では通常2~20時間で反応が完了して均一な溶液になる。スルホン化されたブロック共重合体は、硫酸溶液を大量の水に注いで回収することができる。硫酸に対するブロック共重合体の濃度は、好ましくは1~50重量%、より好ましくは5~30重量%である。また、反応温度は0℃~80℃が好ましく、より好ましくは20℃~40℃である。

【0040】また、本発明の電解質を製造する際に、通常の高分子に使用される可塑剤、安定剤、離型剤、等の添加剤を本発明の目的に反しない範囲内で使用できる。また、本発明の電解質を製造する際あるいは本発明の電解質を製膜等の加工・成形する際に、分子間架橋構造を本発明の目的に反しない範囲内で導入できる。

【0041】一般式[1]~[4]で表わされる繰り返し単位を有するブロックの前駆体は、いずれも既に合成技術が確立され、大量に使用されている安価な材料である。これを原料として合成され、さらにスルホン化された共重合体もまた、ナフィオン等のフッ素系の材料と比較すると非常に安価である。

【0042】本発明の高分子電解質を燃料電池に使用する際には、通常フィルム(以下、燃料電池用高分子電解質フィルムということがある)の状態で使用される。本発明の高分子電解質をフィルムへ転化する方法に特に制限はないが、溶液状態より製膜する方法(溶液キャスト法)が好ましい。具体的には、高分子電解質を適当な溶媒に溶解し、その溶液をガラス板上に流延塗布し、溶媒を除去することにより製膜される。製膜に用いる溶媒は、高分子電解質を溶解可能であり、その後に除去し得るものであるならば特に制限はなく、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒、あるいはジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルが好適に用いられる。これらは単独で用いることもできるが、必要に応じて2種以上の溶媒を混合して用いることもできる。中で

(8)

13

も、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシドがポリマーの溶解性が高く好ましい。

【0043】フィルムの厚みは、特に制限はないが10～200 μ mが好ましい。実用に耐えるフィルムの強度を得るには10 μ mより厚い方が好ましく、膜抵抗の低減つまり発電性能の向上のためには200 μ mより薄い方が好ましい。膜厚は溶液濃度あるいは基板上への塗布厚により制御できる。

【0044】次に本発明の燃料電池について説明する。10
本発明の燃料電池は、燃料電池用高分子電解質フィルムの両面に、触媒および集電体としての導電性物質を接合することにより製造することができる。該触媒としては、水素または酸素との酸化還元反応を活性化できるものであれば特に制限はなく、公知のものを用いることができるが、白金の微粒子を用いることが好ましい。白金の微粒子はしばしば活性炭や黒鉛などの粒子状または繊維状のカーボンに担持されて用いられ、好ましく用いられる。集電体としての導電性物質に関しても公知の材料を用いることができるが、多孔質性のカーボン不織布またはカーボンペーパーが、原料ガスを触媒へ効率的に輸送するために好ましい。多孔質性のカーボン不織布またはカーボンペーパーに白金微粒子または白金微粒子を担持したカーボンを接合させる方法、およびそれを高分子電解質フィルムと接合させる方法については、例えば、
J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology, 1988, 135(9),
2209 に記載されている方法等の公知の方法を用いることができる。

【0045】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

【0046】比較例1

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、および4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンを7:3:10のモル比で、炭酸カリウム共存下にジフェニルスルホンを溶媒として200～290℃の温度で重縮合した。得られたポリマーを濃硫酸によりスルホン化して、ビフェニルユニットにスルホン酸基が導入されたランダム共重合体を合成した。

【0047】参考例1

無水塩化第一銅99mgと2-メチルベンズイミダゾール266mgをトルエン1ml中で大気下室温で15分攪拌した。これに2-フェニルフェノール8.5gとトルエン30mlを加え、酸素雰囲気下50℃で5時間攪拌した。反応終了後、塩酸を含むメタノール中に注いでポリマーを析出させ、ろ過、乾燥してポリ(2-フェニルフェニレンエーテル) (以下PE1と呼ぶ)を得た。

14

同様の触媒を用い、溶媒にクロロベンゼンを用いて2-フェニルフェノール12.25gと4, 4'-ジヒドロキシビフェニル1.49gをモノマーとして酸化重合させることにより、両末端水酸基のポリ(2-フェニルフェニレンエーテル) (以下PE2と呼ぶ)を得た。

【0048】参考例2

無水塩化第一銅99mgとN, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-プロパンジアミン65mgをクロロベンゼン5ml中で大気下室温で15分攪拌した。これに2, 6-ジフェニルフェノール4.43g、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル0.37gとクロロベンゼン15mlを加え、酸素雰囲気下60℃で5時間攪拌した。反応終了後、塩酸を含むメタノール中に注いでポリマーを析出させ、ろ過、乾燥して両末端水酸基のポリ(2, 6-ジフェニルフェニレンエーテル) (以下PE3と呼ぶ)を得た。

【0049】実施例1

共沸蒸留装置を備えたフラスコに、スミカエクセルPE S5003P (住友化学工業製、水酸基末端ポリエーテルスルホン)を3.0g、PE1を0.75g、炭酸カリウム0.04g、N, N-ジメチルアセトアミド (以下DMAcと呼ぶ) 15mlおよびトルエン3mlを加え、加熱攪拌してトルエンと水の共沸条件下にて脱水後、トルエンを蒸留除去した。ここに4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン0.05gを添加し、160℃にて5時間加熱攪拌した。反応液を大量の塩酸酸性メタノールに滴下し、得られた沈殿物をろ過回収し、80℃にて減圧乾燥して3.8gのブロック共重合体を得た。得られたブロック共重合体2gを98%硫酸20mlとともに室温下にて攪拌し、均一溶液とした後さらに2時間攪拌を継続した。得られた溶液を大量の氷水中に滴下し、得られた沈殿物をろ過回収した。さらに洗液が中性になるまでイオン交換水によるミキサー洗浄を繰返した後、40℃にて減圧乾燥してスルホン化したブロック共重合体を得た。

【0050】実施例2

共沸蒸留装置を備えたフラスコに、スミカエクセルPE S5003Pを50g、炭酸カリウム0.36g、DMAc180mlおよびトルエン25mlを添加した。系内を窒素置換し、トルエンと水の共沸条件下にて2時間加熱攪拌して脱水した後、トルエンを蒸留除去した。ここに4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン9.5gを添加し、160℃にて5時間加熱攪拌した。反応液を大量のメタノールに滴下し、生成した沈殿物をろ過回収した。得られた沈殿物を加熱還流下の大量のアセトンにより5時間攪拌洗浄した後、アセトンより取り出し、80℃にて減圧乾燥して45gの鎖末端フッ素化ポリエーテルスルホンを得た。共沸蒸留装置を備えたフラスコに、0.75gのPE2、炭酸カリウム0.03g、DMAc15mlおよびトルエン3mlを添加した。トルエンと水

(9)

15

の共沸条件下にて脱水後、トルエンを蒸留除去した。ここに上で得た鎖末端フッ素化ポリエーテルスルホン3gを添加し、160℃にて5時間加熱攪拌した。反応液を大量の塩酸酸性メタノールに滴下し、得られた沈殿物をろ過回収し、40℃にて減圧乾燥して3.6gのブロック共重合体を得た。得られたブロック共重合体を実施例1と同様にして98%硫酸を用いてスルホン化を行い、スルホン化したブロック共重合体を得た。

【0051】実施例3

スミカエクスルPES5003Pを8.0g、PE3を2.0g、炭酸カリウム0.2g、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン0.26g、DMAc50ml、トルエン5mlを用いて実施例1と同様に反応を行い9.8gのブロック共重合体を得た。得られたブロック共重合体を98%硫酸にてスルホン化を行い、スルホン化したブロック共重合体を得た。

【0052】参考例3

無水塩化第二鉄0.2gとプロピレンオキシド1mlをエーテル4ml中0℃で10分攪拌した後に、温度を室温まで上げ、減圧にしてエーテルおよび揮発成分を除去して触媒を調整した。これにフェニルグリシジルエーテル28.53gとエピクロロヒドリン0.925gを加え、100℃で1時間、160℃で8時間加熱攪拌した。重合液をメタノール中に注いで析出物をろ過、乾燥することにより、ポリ(フェニルグリシジルエーテル-*c o*-エピクロロヒドリン)のポリマー(以下GE1という)を得た。同様にフェニルグリシジルエーテル17.74gとエピクロロヒドリン2.37gを用いてポリ(フェニルグリシジルエーテル-*c o*-エピクロロヒドリン)のポリマー(以下GE2という)を合成し

【0053】実施例4

PES5003Pの8.0gと炭酸カリウム0.1gをDMAc40mlとトルエン5mlに溶解し、加熱してトルエンを蒸留した。これにGE1を2.0g加え160℃で3.5時間加熱攪拌した。反応液を希塩酸に注いでポリマーを析出させ、ろ過、水洗、乾燥してブロック共重合体を回収した。得られたブロック共重合体6.0gを濃硫酸40gと混合し溶解した後、大量の水に注いでポリマーを析出させ、ろ過、水洗、乾燥してスルホン化したブロック共重合体を得た。

【0054】実施例5

GE1の3.0gを用いた他は実施例4と同様にブロック共重合反応、スルホン化反応を行ないスルホン化したブロック共重合体を得た。

【0055】実施例6

GE1に代えてGE2の2.0gを用いた他は実施例4と同様にブロック共重合反応、スルホン化反応を行ないスルホン化したブロック共重合体を得た。

【0056】参考例4

16

ハイドロキノン19.8g、エピクロロヒドリン18.5g、および水酸化ナトリウム8.8gを100mlの水中で加熱攪拌することにより、両末端にグリシジル基を有するエポキシポリマー(以下EP1という)を合成した。同様に、1,2-ビス(3-ヒドロキシフェノキシ)エタン49.3g、エピクロロヒドリン22.2g、および水酸化ナトリウム12.0gを用いてエポキシポリマー(以下EP2という)を合成した。

【0057】実施例7

PES5003Pの20.0gをDMAc100mlに溶解し、これにEP1を3.87g、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン0.321g、およびキノリン0.2mlを添加して150℃で4時間加熱攪拌した。反応液を希塩酸に注いでポリマーを析出させ、ろ過、水洗、乾燥してブロック共重合体を回収した。ブロック共重合体20.0gを濃硫酸80gと混合し溶解した後、大量の水に注いでポリマーを析出させ、ろ過、水洗、乾燥してスルホン化した共重合体を回収した。

【0058】実施例8

PES5003Pを40.0g、EP2を7.05g、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン0.686g、およびキノリン0.5mlを用いて実施例7と同様に共重合反応、スルホン化を行なった。DMAc溶液からキャスト製膜したフィルムの引っ張り強度は450kg/cm²で、10%加熱減量温度は265℃であった。

【0059】実施例9

PES5003Pを8.0g、EP2を1.50g、4,4'-ジヒドロキシピフェニル0.14g、およびキノリン0.2mlを用いて実施例7と同様に共重合反応、スルホン化を行ない、スルホン化したブロック共重合体を回収した。

【0060】実施例10

PES5003Pを8.0g、EP2を2.25g、4,4'-ジヒドロキシピフェニル0.223g、およびキノリン0.2mlを用いて実施例7と同様に共重合反応、スルホン化を行ない、スルホン化した共重合体を回収した。

【0061】実施例1~10で得られたブロック共重合体のスルホン化物および比較例1で得られたランダム共重合体のスルホン化物について、それぞれ5~20重量%の濃度でDMAcに溶解し、ガラス板上にキャスト製膜し、乾燥してフィルムを作製した。フィルムのプロトン伝導度を、温度80℃、湿度95%の条件で交流法で測定した。またフィルムの吸水率を、乾燥したフィルムを100℃の脱イオン水に2時間浸漬した後のフィルム重量増加量を乾燥時の重量を基準として求めた。結果をまとめて表1に示す。

【0062】

【表1】

(10)

17

18

	プロトン伝導度 (S/cm)	吸水率 (%)
比較例1	1.3×10^{-2}	24
実施例1	1.0×10^{-1}	79
実施例2	8.4×10^{-2}	63
実施例3	5.1×10^{-2}	38
実施例4	5.7×10^{-2}	43
実施例5	1.4×10^{-1}	55
実施例6	6.3×10^{-2}	41
実施例7	7.3×10^{-2}	7
実施例8	1.1×10^{-1}	35
実施例9	1.3×10^{-1}	32
実施例10	2.8×10^{-1}	86

【0063】以上の結果より、本発明のブロック共重合体からなる高分子電解質は、ランダムにスルホン酸基が導入された高分子電解質と比較して、プロトン伝導度が同等以上であり、かつ吸水率は相対的に低く抑えられ、耐水性に優れている。

【0064】

【発明の効果】本発明の高分子電解質は、安価に製造可能であり、これを用いた燃料電池の製造コストを低減することができる。また、耐水性、耐熱性が高く、プロトン伝導度が高いことから燃料電池のプロトン伝導膜に適している。

フロントページの続き

(72)発明者 池田 俊
茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

Fターム(参考) 4J005 AA04
4J031 AA13 AA41 AA47 AA53 AA58
AA59 AA60 AD01 AE19 AF23
AF30 CD25
5H026 AA06 BB10 EE18 HH05